

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-096434

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 B01J 35/02
 B01J 35/06
 B29C 65/40
 B32B 27/18
 // B29K 27:18
 B29L 9:00

(21)Application number : 2000-287271

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2000

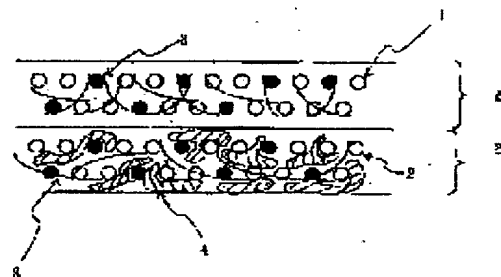
(72)Inventor : ENOMOTO HIROBUMI

(54) TOXIC GAS TREATMENT SHEET AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toxic gas treatment sheet and a method of manufacturing the same having a large contact area between photocatalyst particles and toxic gas, and having improved mechanical strength and mass-production property.

SOLUTION: The sheet comprises a first layer 5 and a second layer 6 laminated with each other. The first layer 5 contains a PTFE 3 containing the photocatalyst particles (TiO₂) as a bonding material and the second layer 6 contains a PTFE 3 containing ceramic particles (SiC) 2 as a bonding material. Further, the second layer 6 contains an FEP 4 having a melting point lower than that of the PTFE 3. A preliminary calendered sheet of the two layers are overlapped, calendered to a predetermined thickness and burnt at a melting temperature 300° C of the FEP 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-96434

(P2002-96434A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	D 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 35/02	J 4 F 1 0 0
	Z A B	35/06	D 4 F 2 1 1
53/94		B 2 9 C 65/40	4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/02		B 3 2 B 27/18	Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-287271(P2000-287271)

(22) 出願日 平成12年9月21日 (2000.9.21)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 榎本 博文

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100075166

弁理士 山口 巖 (外2名)

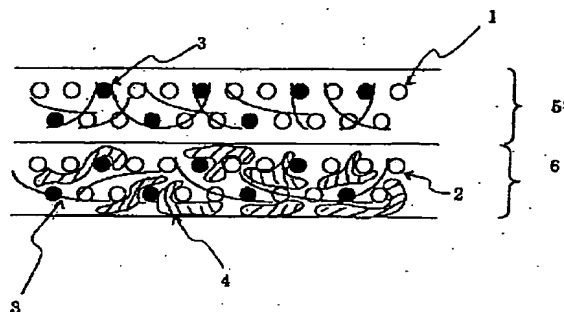
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有害ガス処理シートとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒粒子と有害ガスとの接触面積が大きく、かつ機械的強度の向上ならびに量産性の向上を図った有害ガス処理シートとその製造方法を提供する。

【解決手段】 結着材としてのPTFE3中に光触媒粒子(TiO₂) 1を含む第1の層5と、結着材としてのPTFE3中にセラミック粒子(SiC) 2を含む第2の層6とを積層してなり、さらに、第2の層6は、PTFE3より溶融点が高いFEP4を含むものとし、上記二つの層の予備圧延シートを、重ね合わせて、所定の厚さに圧延し、FEP4の溶融温度300℃で焼成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理ガス中の窒素酸化物や悪臭物質などの有害物質を分解除去するための有害ガス処理シートであって、結着材としてのフッ素樹脂（A）中に光触媒機能を有する金属化合物粒子を含む第1の層と、結着材としてのフッ素樹脂（A）中にセラミック粒子を含む第2の層とを積層してなり、さらに、前記第2の層は、前記フッ素樹脂（A）より溶融点が高い第2のフッ素樹脂（B）を含むことを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項2】 請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記金属化合物は、 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 $CdSe$ および $SrTiO_3$ の内の少なくとも一つとすることを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項3】 請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記セラミックは、酸化珪素、酸化亜鉛、炭化チタン、炭化珪素、および炭化タングステンの内の少なくとも一つとすることを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項4】 請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記フッ素樹脂（A）は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とし、前記第2のフッ素樹脂（B）は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）とすることを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項5】 請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記第1の層と第2の層の厚さは、それぞれ少なくとも $50\mu m$ とすることを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項6】 請求項2または3記載の有害ガス処理シートにおいて、前記金属化合物は、 TiO_2 とし、前記セラミックは、炭化珪素とすることを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項7】 請求項4記載の有害ガス処理シートにおいて、前記第1の層におけるPTFEの成分割合は、5%～70%とし、前記第2の層におけるPTFEおよびFEPの成分割合は、それぞれ、少なくとも5%および10%とすることを特徴とする有害ガス処理シート。

【請求項8】 請求項1記載の有害ガス処理シートの製造方法において、下記の工程を含むことを特徴とする有害ガス処理シートの製造方法。

1) フッ素樹脂（A）と金属化合物粒子の液状分散液を混練し、この凝集沈殿物を混練した後、予備圧延して、前記第1の層をシート状に形成する工程。

2) フッ素樹脂（A）および第2のフッ素樹脂（B）ならびに金属化合物粒子の液状分散液を混練し、この凝集沈殿物を混練した後、予備圧延して、前記第2の層をシート状に形成する工程。

3) 前記シート状の第1の層と第2の層とを重ね合わせて圧延し、2層構造のシートを作成した後、第2のフッ素樹脂（B）は溶融し、かつフッ素樹脂（A）は溶融し

ない温度範囲の温度で焼成を行なう工程。

【請求項9】 請求項8記載の製造方法において、前記液状分散液の液体は、純水中に界面活性剤を添加したものとすることを特徴とする有害ガス処理シートの製造方法。

【請求項10】 請求項8記載の製造方法において、前記凝集沈殿物を形成する前に、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等の有機溶媒を液状分散液に混合することを特徴とする有害ガス処理シートの製造方法。

【請求項11】 請求項8記載の製造方法において、前記フッ素樹脂（A）は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とし、前記第2のフッ素樹脂（B）は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）とし、前記焼成温度は、略 $300^{\circ}C$ とすることを特徴とする有害ガス処理シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】この発明は、光触媒によりガス中の窒素酸化物（ NO_x ）や、アンモニア、硫化水素などの悪臭物質等々の有害成分を分解除去するための有害ガス処理シートとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】大都市域では、自動車台数の増加や、渋滞等の交通事情の悪化などによって、環境基準を達成できない地域が数多く出現するようになっている。このようなことから、周辺地域の負荷を軽減するために、発生源対策以外にも、排出後の NO_x を除去する方法に関して、様々な研究がなされている。

【0003】また家庭やオフィスなどでは、たばこ臭、ペット臭、さらには建材から放出され化学物質過敏症の原因物質とされるホルムアルデヒドの問題があり、さらに焼却炉から発生する排ガス中の有害ガスが問題となっており、これら有害物質の効率的な除去が望まれている。

【0004】上記窒素酸化物や悪臭物質等の有害成分の除去方法としては、活性炭、ゼオライト等による吸着法が知られている。この吸着法は悪臭物質等が吸着剤の飽和吸着量を超えると除去できなくなり、吸着剤の再生、交換作業が必要となる問題がある。

【0005】このような作業の煩わしさを解消する方法として、最近、二酸化チタン（ TiO_2 ）、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 $CdSe$ 、 $SrTiO_3$ 等を主成分とする光触媒による分解方法が注目を浴びてきている。特に、二酸化チタン（ TiO_2 ）が注目されている。

【0006】前記二酸化チタンは、約 $400nm$ 以下の紫外光により励起されて、電子、正孔対を発生する。正孔は、二酸化チタン表面の水酸基（ OH 基）と反応し OH ラジカルを発生し、電子は酸素（ O_2 ）と反応し、スーパーオキシドアニオン（ O_2^- ）を発生させる。これらの

活性酸素種は非常に強い酸化力を持ち、上記悪臭物質を分解、無害化する。このため二酸化チタン表面には悪臭物質等が蓄積せず、吸着剤の交換のような作業は必要なくなる。

【0007】二酸化チタンは粉末であり、実用上はこれを光触媒活性を低下させることなく固定化して用いる必要がある。固定化手法としては、無機系塗料やコーティング剤に混合してプラスチックフィルム上に塗布する方法やPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）樹脂と混合・圧延してシート化する方法等が知られている。

【0008】このPTFE樹脂でシート化する方法は、二酸化チタンの担持量を大きくすることができ、また多孔質の材料であるためシート内部の二酸化チタンも反応に寄与でき、光触媒活性が高い。上記シート化した光触媒あるいはプラスチックフィルム上にコーティング剤で二酸化チタンを担持した光触媒シートは、量産化にも好適であり、部品としての取り扱い性も良好である。従来、このような光触媒シートを、脱臭装置、排ガス処理装置、殺菌装置、酸分解壁等を含む有害ガス除去装置に適用する場合には、有害ガス除去装置を構成する容器の壁や支持体に光触媒シートを貼りつけて使用している。

【0009】ところで、光触媒による有害ガスの分解において、分解効率を決定する要因はいくつかあるが、有害ガス成分と光触媒をいかに効率よく接触させるかが、大きな要因の一つである。接触効率を上げるための手段として、従来、波状に成型したセラミックペーパーに二酸化チタンを担持した材料を用いるもの（特開平3-94813号公報参照）やほうけい酸ガラスクロスに二酸化チタンを担持した網状の材料を用いるもの（特開平3-106420号公報参照）が知られている。これらのものにおいては、基材となる波板状または網状材料を水、アルコール等に二酸化チタン粒子を分散させたチタニアゾルに含浸して乾燥後、400～700℃の熱処理をして二酸化チタンを担持させている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記含浸により二酸化チタンを担持したものは、基材がどのような形状をしていてもチタニアゾルを含浸させさえすれば、二酸化チタンが担持され接触効率のよい材料となり得る。

【0011】しかしながら、プラスチックフィルム上に二酸化チタンを担持させた材料、またはフッ素樹脂粉末と二酸化チタンを混合後、圧延してシート状に成形した前述のような光触媒シートを、接触効率向上のために波板状基材や網状基材と組み合わせて用いることは困難である。波板上に密着させて貼りつけるのには手間がかかりすぎるし、また、網状基材の場合には、網状基材の空隙部を覆ってしまうことになるからである。

【0012】一方、前記基材を用いずに、例えば、PTFE樹脂と二酸化チタン粒子を用いた前記光触媒シート

において、光触媒シート自体の機械的強度を向上させ、量産性、部品としての取り扱い性を向上するためには、光触媒シートの厚さを適度に選定した上で、PTFEの溶融温度（320～330℃）において焼成することが望ましいが、この場合には、二酸化チタン粒子を溶けたPTFE樹脂が被覆することとなるので、二酸化チタン粒子と有害ガスとの接触表面積が低下し、光触媒シートの酸化・分解性能の低下を招くこととなる。

【0013】特開平10-44346号公報には、酸化チタン粒子を含有するフッ素樹脂（PTFE）層の片面に酸化チタンを含有しないフッ素樹脂（PTFE）層を形成することにより、機械的強度と接着力の向上を図った防汚フィルムが記載されているが、この場合にも、前記PTFE樹脂被覆による有害ガスとの接触表面積低下の問題は解消できない。

【0014】この発明の課題は、上記のような点に鑑みてなされたもので、光触媒粒子と有害ガスとの接触面積が大きく、かつ機械的強度の向上ならびに量産性の向上を図った有害ガス処理シートとその製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するため、この発明においては、被処理ガス中の窒素酸化物や悪臭物質などの有害物質を分解除去するための有害ガス処理シートであって、結着材としてのフッ素樹脂（A）中に光触媒機能を有する金属化合物粒子を含む第1の層と、結着材としてのフッ素樹脂（A）中にセラミック粒子を含む第2の層とを積層してなり、さらに、前記第2の層は、前記フッ素樹脂（A）より溶融点が高い第2のフッ素樹脂（B）を含むものとする（請求項1の発明）。

【0016】上記構成によれば、第1の層において、例えば後述する製造方法によって、溶融しないフッ素樹脂（A）を光触媒粒子に繊維状に結合した状態とすることが可能となって、光触媒粒子と有害ガスとの大きな接触面積を確保し、第2の層において、溶融した第2のフッ素樹脂（B）が、セラミック粒子とフッ素樹脂（A）とを結着して、機械的強度を向上し、その結果この積層シートは、全体として接触面積が大きくかつ機械的強度が高いシートとなる。

【0017】前記請求項1の発明の実施態様としては、下記請求項2ないし7の発明が好ましい。即ち、前記請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記金属化合物は、 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 CdSe および SrTiO_3 の内の少なくとも一つとする（請求項2の発明）。

【0018】また、請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記セラミックは、酸化珪素、酸化亜鉛、炭化チタン、炭化珪素、および炭化タングステンの内の少なくとも一つとする（請求項3の発明）。中でも、請求

項6の発明のように、前記金属化合物は、 TiO_2 とし、前記セラミックは、炭化珪素とするのが好適である。

【0019】さらに、請求項1記載の有害ガス処理シートにおいて、前記フッ素樹脂(A)は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とし、前記第2のフッ素樹脂(B)は、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)とし(請求項4の発明)、前記第1の層と第2の層の厚さは、それぞれ少なくとも $50\mu m$ とする(請求項5の発明)。 $50\mu m$ 以下の場合、ロール成形において、ピンホールが発生する可能性がある。

【0020】また、前記請求項4記載の有害ガス処理シートにおいて、前記第1の層におけるPTFEの成分割合は、5%~70%とし、前記第2の層におけるPTFEおよびFEPの成分割合は、それぞれ、少なくとも5%および10%とする(請求項7の発明)。PTFEの成分割合が5%以下の場合、シート化成形が困難となる。また、第1の層におけるPTFEの成分割合が70%を超えると、光触媒粒子の活性が低下する問題がある。第2の層におけるPTFEおよびFEPの成分割合の上限は、明確には存在しないが、あまり多くても材料が無駄であり、上限の目安としては、PTFEは20%、FEPは50%である。

【0021】次に、有害ガス処理シートの製造方法としては、請求項8の発明が好ましい。即ち、請求項1記載の有害ガス処理シートの製造方法において、下記の工程を含むこととする。

1) フッ素樹脂(A)と金属化合物粒子の液状分散液を混練し、この凝集沈殿物を混練した後、予備圧延して、前記第1の層をシート状に形成する工程。

2) フッ素樹脂(A)および第2のフッ素樹脂(B)ならびに金属化合物粒子の液状分散液を混練し、この凝集沈殿物を混練した後、予備圧延して、前記第2の層をシート状に形成する工程。

3) 前記シート状の第1の層と第2の層とを重ね合わせて圧延し、2層構造のシートを作成した後、第2のフッ素樹脂(B)は溶融し、かつフッ素樹脂(A)は溶融しない温度範囲の温度で焼成を行なう工程。

【0022】上記製造方法により、前述のように、全体として接触面積が大きくかつ機械的強度が高い有害ガス処理シートが形成可能であり、また、量産性も良好である。

【0023】また、前記請求項8の発明の実施態様として、諸材料の分散性向上の観点から下記請求項9ないし10の発明が好ましい。即ち、請求項8記載の製造方法において、前記液状分散液の液体は、純水中に界面活性剤を添加したものとする(請求項9の発明)。また、請求項8記載の製造方法において、前記凝集沈殿物を形成する前に、メタノール、エタノール、2-プロパノール、

エチレングリコール、グリセリン等の有機溶媒を液状分散液に混合する(請求項10の発明)。

【0024】さらに、好適なフッ素樹脂材料の組み合わせと焼成温度の選定の観点から、下記請求項11の発明が好ましい。即ち、前記請求項8記載の製造方法において、前記フッ素樹脂(A)は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とし、前記第2のフッ素樹脂(B)は、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)とし、前記焼成温度は、略 $300^{\circ}C$ とする。

【0025】

【発明の実施の形態】図面により、この発明の実施の形態について以下にのべる。

【0026】図1は、この発明に関わる有害ガス処理シートの構成の概念的モード図を示し、図2は、上記有害ガス処理シートの製造方法の一例を示す。また、図1および図2は、光触媒機能を有する金属化合物は TiO_2 とし、第2の層に用いるセラミックは炭化珪素とし、フッ素樹脂(A)はPTFEとし、第2のフッ素樹脂(B)はFEPとした場合の例を示す。

【0027】図1において、有害ガス処理シートは、結着材としてのPTFE3と TiO_2 粒子1を含む第1の層5と、結着材としてのPTFE3と炭化珪素(SiC)粒子2と第2のフッ素樹脂としてのFEP4を含む第2の層6とからなる。第1の層5または第2の層6において、PTFE3は、PTFE粒子(図1の黒丸)と繊維状のものとならなり、 TiO_2 粒子1または炭化珪素(SiC)粒子2と絡み合って結合している。また、FEP4は、第2の層6内で溶融して、炭化珪素(SiC)粒子2およびPTFE3と絡み合って結合し、第2の層6の機械的強度を高め、第2の層6が、第1の層5の支持基材の役割を果たす。

【0028】FEP4の溶融温度は、 $290\sim 305^{\circ}C$ であり、PTFE3の溶融温度は、 $320\sim 330^{\circ}C$ であるので、シートの焼成温度を、略 $300^{\circ}C$ とすることにより、PTFE3は溶融せずに、FEP4のみを溶融させることができる。これにより、第1の層5における TiO_2 粒子1の表面は、溶融した樹脂で覆われることなく、有効に有害ガスと接触し、酸化反応に寄与する。また、第2の層6においては、溶融したFEP4が、他の材料と満遍なく結着して、機械的強度の向上に寄与する。

【0029】次に、図2により、有害ガス処理シートの製造手順を以下に述べる。

【0030】まず、二酸化チタン(TiO_2)の分散液(純水中に界面活性剤を添加した液)に、PTFEの液状分散液を加えて混合し、さらにメタノールを混合して、凝集沈殿物を作成する。この凝集沈殿物を混練して、PTFEの繊維状の結合を発生させ、これをロール圧延機により予備圧延して厚さ数mmのシートを作成す

る。

【0031】次に、炭化珪素（SiC）の分散液に、PTFEおよびFEPの液状分散液を加えて混合し、さらにメタノールを混合して、凝集沈殿物を作成する。この凝集沈殿物を混練して、PTFEの繊維状の結合を発生させ、これをロール圧延機により予備圧延して厚さ数mmのシートを作成する。

【0032】上記二つの予備圧延シートを、重ね合わせて、再びロール圧延機により、ロール隙間をシートが所定の厚さとなるように設定して圧延し、二層構造のシートを作成する。このシートを純水で洗浄し、乾燥後、300℃で焼成する。

【0033】上記工程により、PTFE樹脂被覆による有害ガスとの接触表面積低下の問題を解消し、機械的強度の高い有害ガス処理シートが作成できる。

【0034】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、被処理ガス中の窒素酸化物や悪臭物質などの有害物質を分解除去するための有害ガス処理シートであって、結着材としてのフッ素樹脂（A）中に光触媒機能を有する金属化合物粒子を含む第1の層と、結着材としてのフッ素樹脂（A）中にセラミック粒子を含む第2の層とを積層してなり、さらに、前記第2の層は、前記フッ素樹脂（A）より溶融点が高い第2のフッ素樹脂（B）を含むものと

し、また、有害ガス処理シートの製造方法としては、

1) フッ素樹脂（A）と金属化合物粒子の液状分散液を混練し、この凝集沈殿物を混練した後、予備圧延して、第1の層をシート状に形成する工程。

2) フッ素樹脂（A）および第2のフッ素樹脂（B）ならびに金属化合物粒子の液状分散液を混練し、この凝集沈殿物を混練した後、予備圧延して、第2の層をシート状に形成する工程。

3) 前記シート状の第1の層と第2の層とを重ね合わせて圧延し、2層構造のシートを作成した後、第2のフッ素樹脂（B）は溶融し、かつフッ素樹脂（A）は溶融しない温度範囲の温度で焼成を行なう工程。

を含むこととしたので、前述のように、全体として接触面積が大きくかつ機械的強度が高い有害ガス処理シートが形成可能となり、また、量産性の高い有害ガス処理シートとその製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

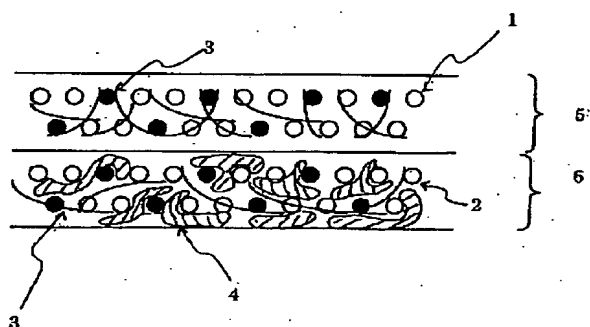
【図1】この発明に関わる有害ガス処理シートの構成の概念的模式図

【図2】この発明の有害ガス処理シートの製造方法の一例を示す図

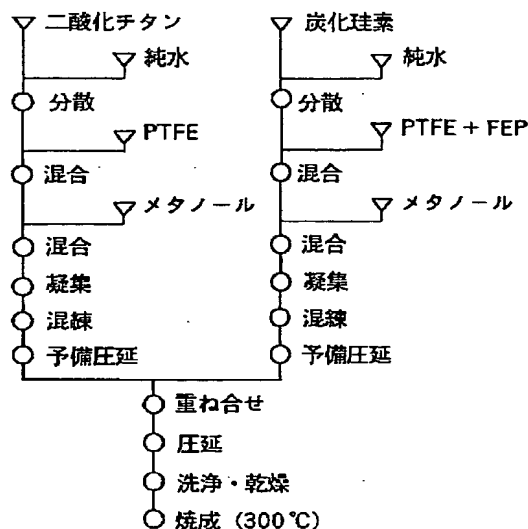
【符号の説明】

1：二酸化チタン粒子、2：炭化珪素粒子、3：PTFE、4：FEP、5：第1の層、6：第2の層。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B01J 35/06

B29C 65/40

識別記号

F I

B29K 27:18

B29L 9:00

サーチコード（参考）

B 3 2 B 27/18
// B 2 9 K 27:18
B 2 9 L 9:00

B O 1 D 53/36

H
Z A B J
1 0 2 D

Fターム(参考) 4D048 AA03 AA06 AA08 AA22 AB03
BA07X BA15Y BA16Y BA36Y
BA41X BB08 BB11 CA06
EA01
4F100 AA01A AA16B AA20B AA21A
AA23A AA25A AA25B AA33A
AD00B AD03B AD07B AD08B
AK17A AK17B AK17J AK18A
AK18B AK18J AL01B BA02
BA26 CA18A CA18B DE01B
EC032 EH012 EJ422 GB32
GB90 JA04A JA04B JA20A
JA20B JC00 JK01 JL02
JL08A YY00A YY00B
4F211 AA16E AA17 AA17E AB01
AG03 AH17 AR06 TA01 TC02
TD11 TH02 TH03
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
BA48A BB04A BC12A BC35A
BC36A BC50A BC66A BD09A
CA01 CA02 CA10 CA13 CA17
DA06 EA10 EB15X EB15Y
EE06 FA03 FB70